

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-324160

(43)Date of publication of application : 12.12.1995

(51)Int.Cl. C08L 71/12
C08L 77/00
C08L101/00

(21)Application number : 06-151165 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 01.07.1994 (72)Inventor : KAWA MANABU

(30)Priority

Priority number : 06 65902 Priority date : 04.04.1994 Priority country : JP

(54) POLYPHENYLENE ETHER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyphenylene ether resin composition being small in an increase in specific gravity and improved in strengths, rigidity and toughness by using a specified thermoplastic resin composition and an intercalation compound in which the host is a layered silicate having a cation exchange capacity, and the guest is an organic onium ion.

CONSTITUTION: An intercalation compound in which the host is a layered silicate having as cation exchange capacity of 30meq/100g or above, and the guest is 0.8-2.0, in relation to the cation exchange capacity, of organic onium ions and used in an amount to give an inorganic ash content of 0.1-10wt.% is dispersed in a thermoplastic resin composition comprising 100-40wt.% polyphenylene ether having an intrinsic viscosity of 0.2-0.6dl/g as measured in chloroform in a concentration of 0.6g/dl at 25° C and 0-60wt.% thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin other than the polyphenylene ether and/or thermoplastic elastomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-324160

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P			
77/00	L Q V			
101/00	L S Y			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-151165	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月1日	(72) 発明者	加和 学 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-65902	(74) 代理人	弁理士 長谷川 聡司
(32) 優先日	平6(1994)4月4日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 ポリフェニレンエーテル又はポリフェニレンエーテルとポリフェニレンエーテル以外の熱可塑性樹脂及び／又は熱可塑性エラストマーとの熱可塑性樹脂組成物に、陽イオン交換能を有する層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物を、無機灰分量として0.1～10重量%分散してなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物および該ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物含有するポリフェニレンエーテルーポリアミド系樹脂組成物。

【効果】 ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、強度、剛性、靱性、成形品の表面外観に優れる。また、ポリフェニレンエーテルーポリアミド系樹脂組成物は、高強度、高剛性、高靱性であり、しかも表面外観に優れ、高耐熱性、低比重、優れた成形性と耐溶剤性、低吸水性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンエーテル、又はポリフェニレンエーテルとポリフェニレンエーテル以外の熱可塑性樹脂及び／又は熱可塑性エラストマーとの熱可塑性樹脂組成物に、陽イオン交換能を有する層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物を、無機灰分量として0.1～10重量%分散してなることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項2】 有機オニウムイオンが4級アンモニウムイオン及び／又は4級ホスホニウムイオンであることを特徴とする請求項1に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項3】 有機オニウムイオンが炭素数12以上のアルキル基を有する4級アンモニウムイオン及び／又は炭素数12以上のアルキル基を有する4級ホスホニウムイオンであることを特徴とする請求項1に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とポリアミド樹脂とを含有してなることを特徴とするポリフェニレンエーテルーポリアミド系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリフェニレンエーテル、又はポリフェニレンエーテルを主成分とする熱可塑性樹脂組成物に、特定の層間化合物を極めて均一に分散してなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物、及び該ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とポリアミド樹脂とからなるポリフェニレンエーテルーポリアミド系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、熱可塑性樹脂材料の強度や剛性を高めたり寸法精度を高める目的で、様々な充填材、例えばガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカー等の無機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、カオリン、ウオラストナイト等の無機粉体の配合が行われてきた。しかし、これらの手法は強度や剛性を高めるものの、靱性を損なう欠点、比重が増す欠点、表面外観が低下するといった欠点があった。こうした充填材の混合における欠点は、一般に充填材の分散不良あるいは分散物のサイズが大き過ぎることがその一因と考えられており、こうした点からシランカップリング剤による充填材の表面処理や微粉化、形状の工夫等による分散の改善の試みがなされてきた。

【0003】 分散サイズの低減の試みとして、熱可塑性樹脂マトリックスに対し、陽イオン交換能を有する層状珪酸塩に有機オニウムイオンをインターカレーションした層間化合物を均一に分散する方法が提案されており、例えば、ポリアミド樹脂については、特開昭48-10

3653号公報、特開昭51-109998号公報、特開昭58-35542号公報、特開昭62-74957号公報、芳香族ポリエステル樹脂については特開平3-62846号公報にそれぞれ開示されている。

【0004】 しかし、熱可塑性樹脂の強度や剛性等を改良する目的で様々な無機充填材の使用が提案されてきているが、ポリフェニレンエーテル樹脂のような比較的疎水性あって低極性である樹脂マトリックスにおける分散性の改良は必ずしも満足できるものではなく、高強度・高剛性と高靱性とを共に満足するポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得ることは困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、強度や剛性に優れると共に靱性に優れ、かつ比重の増加が少なく成形表面外観に優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物及び耐熱性、強度、剛性、靱性及び溶融流動性に優れたポリフェニレンエーテルーポリアミド系樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、ポリフェニレンエーテル、又はポリフェニレンエーテルとポリフェニレンエーテル以外の熱可塑性樹脂及び／又は熱可塑性エラストマーとの熱可塑性樹脂組成物に、陽イオン交換能を有する層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物を、無機灰分量として0.1～10重量%分散してなることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物、並びに該ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とポリアミド樹脂とを含有してなることを特徴とするポリフェニレンエーテルーポリアミド系樹脂組成物に存する。

【0007】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明におけるポリフェニレンエーテルはベンゼン環残基がエーテル結合を介して結ばれた重合体であり加熱溶融できるものである。これらはフェノール類又はその反応性誘導体を原料として、公知の方法、例えば酸化カップリング触媒を用いた酸素又は酸素含有ガスによる酸化カップリング重合等で製造される。該フェノール類及び重合触媒等の具体例は例えば特開平4-239029号公報等に詳述されているが、代表的なフェノール類としてはフェノール、o-クレゾール、2,6-キシレノール、2,5-キシレノール、2,3,6-トリメチルフェノール等のメチルフェノール類等が挙げられ、これらフェノール類は単独あるいは2種以上の組み合わせとして用いても良い。最も一般的なポリフェニレンエーテル樹脂としてはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、又はこれを主構造とする共重合体が挙げられるが、2種以上のポリフェニレンエーテル樹脂を含む混合物も使用することができる。本発明に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂の分子量には特に制限は

ないが、通常0.6g/dl濃度のクロロホルム溶液の25℃での極限粘度 $[\eta]$ が0.2~0.6dl/gであり、靱性及び成形性の点から好ましくは0.35~0.55dl/gである。

【0008】ポリフェニレンエーテルとポリフェニレンエーテル以外の熱可塑性樹脂及び／又は熱可塑性エラストマーとの熱可塑性樹脂組成物における熱可塑性エラストマーとしては、例えばポリフェニレンエーテルとの相溶性に優れた熱可塑性エラストマーとしてポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体(SBS)、ポリスチレン-水素添加ポリブタジエンブロック共重合体(SEBS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)ブロック共重合体(SEP)等のスチレン系熱可塑性エラストマーが配合でき、熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂等のスチレン系樹脂が配合でき、その他ポリプロピレン樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂等の結晶性樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エポキシ基を有する化合物で変性されたポリスチレン樹脂、芳香族ポリカーボネート-ポリフェニレンエーテル共重合体等が挙げられる。これらは2種以上組み合わせて使用することもできる。これらの中でもポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体(SBS)、ポリスチレン-水素添加ポリブタジエンブロック共重合体(SEBS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)ブロック共重合体(SEP)等のスチレン系熱可塑性エラストマー等が好ましい。ポリフェニレンエーテルとポリフェニレンエーテル以外の熱可塑性樹脂及び／又は熱可塑性エラストマーとの熱可塑性樹脂組成物におけるポリフェニレンエーテル以外の熱可塑性樹脂及び／又は熱可塑性エラストマーの割合は通常60重量%~0重量%、好ましくは40重量%~0重量%である。

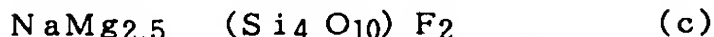
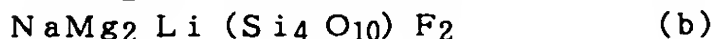
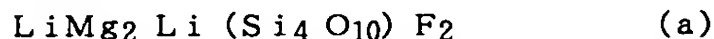
【0009】本発明における層間化合物は、陽イオン交換能を有する層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとするものである。ここで層間化合物とは、有機オニウムイオンと負の層格子および交換可能なカチオンを含有する層状珪酸塩とのイオン交換反応により製造される化合物であって、層間に該オニウムイオンが挿入(インターカレーション)された化合物を意味する。イオン交換反応は、例えば特公昭61-5492号公報、特開昭60-42451号公報等に記載された公知の方法に準じて行うことができ、その好ましい反応条件等は例えば特願平5-245199号公報、特願平5-245200号公報に記載された4級アンモニウムイオンの挿入の場合の反応及び精製方法が適用できる。

【0010】陽イオン交換能を有する層状珪酸塩としては、Al、Mg、Li等を含む八面体シート構造を2枚のSiO₄四面体シート構造がはさんだ形の2:1型が好適でありその単位構造である1層の厚みは通常9.5オングストローム程度である。具体的には、モンモリロ

ナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サボナイト、バイデライト、スチブンスイト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母、バーミキュライト、フッ素バーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられ、天然のものでも合成されたものでも良い。これらの層状珪酸塩の陽イオン交換容量(CEC)は通常30ミリ当量/100g以上であるが、好ましくは50ミリ当量/100g以上、より好ましくは70ミリ当量/100g以上である。陽イオン交換容量は、メチレンブルーの吸着量測定により求めることで測定される。陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g未満では層間への有機オニウムイオンのインターカレーション量が不十分となり熱可塑性樹脂への分散性が悪くなるため、熱可塑性樹脂組成物の強度や剛性の上昇が十分でなく成形表面外観も悪くなる。陽イオン交換容量や入手容易性からこれらの層状珪酸塩の中でも、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母が好適に用いられ、特に入手容易性からはベントナイトを精製して得られるモンモリロナイトが、純度の点ではLi型フッ素テニオライト(下記式a)、Na型フッ素テニオライト(下記式b)、Na型四珪素フッ素雲母(下記式c)等の膨潤性フッ素雲母が本第一発明には最適である。なお、式a、b、はc理想的な組成を示したものであり、厳密に一致している必要はない。

【0011】

【化1】



【0012】有機オニウムイオンとしては、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、複素芳香環由来のオニウムイオン等が挙げられる。これらオニウムイオンは、負に帯電した珪酸塩層の層間に有機化合物を導入するものであり本質的にそのイオン種に制限はない。しかしこれらのうち入手容易性、安定性の点からは、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、複素芳香環由来のオニウムイオンが好ましい。アンモニウムイオンとしては、ドデシルアンモニウム、ヘキサデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、[PEG]アンモニウム(以下[PEG]はポリエチレングリコール鎖を表す)等の1級アンモニウム、メチルドデシルアンモニウム、ブチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウム、メチル[PEG]アンモニウム、ドデシル[PEG]アンモニウム、ヘキサデシル[PEG]アンモニウム等の2級アンモニウム、ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルヘキサデシルアンモ

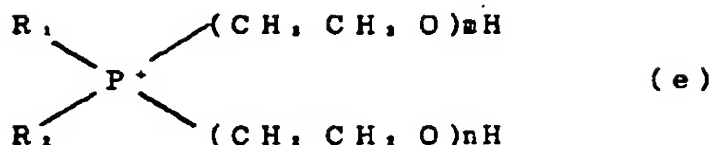
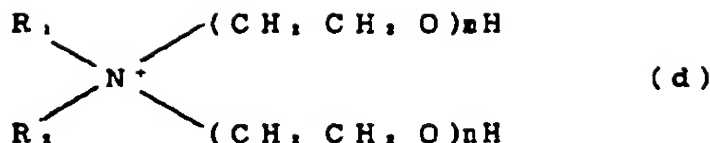
ニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウム、ジフェニ
ルドデシルアンモニウム、ジフェニルオクタデシルアン
モニウム、ジメチル [PEG] アンモニウム、メチルド
デシル [PEG] アンモニウム、メチルオクタデシル
[PEG] アンモニウム、メチルビス [PEG]

【0013】アンモニウム、ドデシルビス [PEG] ア
ンモニウム、ヘキサデシルビス [PEG] アンモニウム
等の3級アンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テ
トラブチルアンモニウムテトラオクチルアンモニウム等
の同一のアルキル基を有する4級アンモニウム、トリメ
チルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニ
ウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテ
トラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアン
モニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリ
メチルエイコサニルアンモニウム、トリメチルオクタデ
セニルアンモニウム、トリメチルオクタデカジエニルア
ンモニウム等のトリメチルアルキルアンモニウム、トリ
エチルドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシル
アンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、
トリエチルオクタデシルアンモニウム等のトリエチルア
ルキルアンモニウム、トリブチルドデシルアンモニウ
ム、トリブチルテトラデシルアンモニウム、トリブチル
ヘキサデシルアンモニウム、トリブチルオクタデシルア
ンモニウム等のトリブチルアルキルアンモニウム、ジメ
チルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモ
ニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチ
ルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシ
ルアンモニウム、ジメチルジオクタデセニルアンモニウ
ム、ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム等のジ
メチルジアルキルアンモニウム、ジエチルジドデシルア
ンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、ジ
エチルジヘキサデシルアンモニウム、ジエチルジオクタ
デシルアンモニウム等のジエチルジアルキルアンモニウ
ム、ジブチルジドデシルアンモニウム、ジブチルジテト
ラデシルアンモニウム、ジブチルジヘキサデシルアンモ
ニウム、ジブチルジオクタデシルアンモニウム等のジブ
チルジアルキルアンモニウム、メチルベンジルジヘキサ
デシルアンモニウム等のメチルベンジルジアルキルアン
モニウム、ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム等の
ジベンジルジアルキルアンモニウム、トリオクチルメチ

ルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウム、ト
リテトラデシルメチルアンモニウム等のトリアルキルメ
チルアンモニウム、トリオクチルエチルアンモニウム、
トリドデシルエチルアンモニウム等のトリアルキルエチ
ルアンモニウム、トリオクチルブチルアンモニウム、ト
リドデシルブチルアンモニウム等のトリアルキルブチル
アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム等の芳
香環を有する4級アンモニウム、トリメチルフェニルア
ンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム、
下記式dで示される [PEG] 含有4級アンモニウム
(式d及び式e中、 R_1 、 R_2 は独立に炭素数20以下
のアルキル基を表し、 m 、 $n > 1$ なる整数であり、 $2 <$
 $m+n < 60$ 、好ましくは $10 \leq m+n < 30$ であ
る。)、具体的にはジメチルビス [PEG] アンモニウ
ム、ジエチルビス [PEG] アンモニウム、ジブチルビ
ス [PEG] アンモニウム、メチルエチルビス [PE
G] アンモニウム、メチルドデシルビス [PEG] アン
モニウム、メチルオクタデシルビス [PEG] アンモニ
ウム等のジアルキルビス [PEG] アンモニウム等のイ
オンが、ホスホニウムイオンとしては、テトラブチルホ
スホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリメチル
デシルホスホニウム、トリメチルドデシルホスホニウ
ム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチル
オクタデシルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホ
ニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、トリブ
チルオクタデシルホスホニウム等のアルキル4級ホスホ
ニウム、前出の式eで表される [PEG] 含有4級ホス
ホニウム、具体的にはジメチルビス [PEG] ホスホニ
ウム、ジエチルビス [PEG] ホスホニウム、ジブチル
ビス [PEG] ホスホニウム、メチルエチルビス [PE
G] ホスホニウム、メチルドデシルビス [PEG] ホス
ホニウム、メチルオクタデシルビス [PEG] ホスホニ
ウム等のジアルキルビス [PEG] ホスホニウム等のイ
オンが、複素芳香環由来のオニウムイオンとしては、ピ
リジニウム、メチルピリジニウム、ジメチルピリジニウ
ム、キノリニウム、イソキノリニウム等のイオンが挙げ
られる。

【0014】

【化2】



【0015】これらの有機オニウムイオンのうち珪酸塩層間の疎水化に寄与する炭化水素構造の有効性の点から4級アンモニウムイオン及び／又は4級ホスホニウムイオンが好ましく、例えば、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルトetraデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリエチルトetraデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、トリエチルオクタデシルアンモニウム等の炭素数12以上のアルキル基を1分子中に1つ有する4級アンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、

【0016】ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等の炭素数12以上のアルキル基を1分子中に2つ有する4級アンモニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム等の炭素数12以上のアルキル基を有する4級ホスホニウム等のイオンが好適に用いられる。中でも、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム等の炭素数16以上のアルキル基を1分子中に1つ有する4級アンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム等の炭素数14以上のアルキル基を1分子中に2つ有する4級アンモニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム等の炭素数14以上のアルキル基を有する4級ホスホニウム等のイオンが本発明の樹脂組成物の靱性保持と入手容易性の点から更に好ましく、最も好ましくはトリメチルオクタデシルアンモニウムイオン、

【0017】ジメチルジヘキサデシルアンモニウムイオン、ジメチルジオクタデシルアンモニウムイオン、トリ

ブチルヘキサデシルホスホニウムイオン、トリブチルオクタデシルホスホニウムイオンである。これらの有機オニウムイオンは、単独でも複数種類の混合物としても使用できる。

【0018】層間化合物中の有機オニウムイオンの量は、原料の層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し0.8～2.0当量の範囲であれば特に制限はないが、通常の反応条件では1.0～1.3当量程度となる。この量が0.8当量よりも少ないと、マトリックス樹脂への分散性が低下し、2.0当量より多いと該オニウムイオン由来の遊離化合物が顕著となり、成形時の熱安定性低下、発煙、金型汚染、臭気等の原因となる場合がある。

【0019】本発明におけるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物においては、層間化合物を無機灰分量として0.1～10重量%、靱性保持と補強効果発現の点から好ましくは0.3～8重量%、さらに好ましくは0.3～5重量%、最も好ましくは0.3～4重量%である。また、該組成物をいわゆるマスターバッチとして配合して所定の無機灰分量に希釈混合することも可能であり、この場合の該組成物の好適な無機灰分量は6～10重量%、マスターバッチ使用の経済性の点から更に好ましくは8～10重量%である。ここで無機灰分量とは、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の有機成分を650℃の電気炉内で完全に焼失せしめた残渣の重量分率のことである。該無機灰分量が0.1重量%未満の場合は機械的強度や弾性率の向上が顕著でなく、一方20重量%を超えると靱性低下や熔融ストランドの安定性の低下が顕著となり、いずれの場合も好ましくない。またマスターバッチとしての使用においても、該無機灰分量が20重量%を超えると希釈混合時の層間化合物の分散性が悪くなる場合があり好ましくない。なお、層間化合物を添加する場合は各々単独で用いてもよく併用してもよい。

【0020】本発明における陽イオン交換能を有する層状珪酸塩に有機オニウムイオンをインターカレーションした層間化合物は、ポリフェニレンエーテル並びにポリフェニレンエーテルとポリフェニレンエーテル以外の熱可塑性樹脂及び／又は熱可塑性エラストマーとの熱可塑性樹脂組成物に対し極めて優れた劈開分散性を有するためポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の成形表面の平

20

30

40

50

滑性に優れ、極めて効率的に強度や剛性を向上させ、さらに適切な配合量を選択することにより靱性を高めることができる。

【0021】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物においては、含有される層間化合物がポリフェニレンエーテル系樹脂組成物のマトリックス中に均一に分散していることが好ましく、ここで均一な分散とは、分散粒子の平均粒径が通常5000オングストローム以下、好ましくは3000オングストローム以下、最も好ましくは1500オングストローム以下である分散状態を意味する。該平均粒径は、例えばポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の良溶媒溶液（例えばクロロホルム等）の光散乱測定、あるいは透過型電子顕微鏡観察による画像により求められる量である。該平均粒径が5000オングストロームを超えると、成形品の表面平滑性が損なわれたり強度や剛性の向上効果が小さくなる場合があり好ましくない。

【0022】層間化合物の分散方法には特に制限はないが、通常ポリフェニレンエーテル樹脂又はこれを含む熱可塑性樹脂との熔融混合により行われ、強い剪断力を伴うことが好ましい。例えば、押出機等の混練機の使用が生産性、簡便性、汎用性から好ましく、中でも剪断効率の高い二軸押出機の使用が好ましく、揮発成分を効率的に除去できるペント付き二軸押出機の使用が最適である。

【0023】このような剪断力による分散を促進するためには、層状珪酸塩を単独で用いるよりは、層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物を用いるのが極めて有効であると言える。即ち、陽イオン交換能を持つ層状珪酸塩の層間の陽イオンと有機オニウムイオンとの交換（有機オニウムイオンのインターカレーション）という現象において、有機オニウムイオンの構造制御により層間の疎水性を変化させ、構造が制御された有機オニウムイオンのインターカレーションによる層間引力の低減と層間距離の増大との相乗効果により、熔融したポリフェニレンエーテルを含有する熱可塑性樹脂中で機械的剪断力のような簡便な手段でも層間化合物の劈開分散が達成されるものと考えられる。

【0024】また、本発明におけるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて必要に応じ常用の各種添加成分、例えばガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、雲母等の無機粉体、各種可塑剤、安定剤、着色剤、難燃剤等を添加できる。本発明のポリフェニレンエーテルポリアミド系樹脂組成物は前記ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とポリアミド樹脂とを含有してなる。ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とポリアミド樹脂からなるポリフェニレンエーテルポリアミド系樹脂組成物はポリフェニレンエーテル系樹脂組成物にポリマーアロイの成分として、ポリアミド樹脂を配合することに

より得られる、その相構造には特に制限はないが、成形性と靱性の点からは層間化合物を実質的に含まないポリアミド樹脂相が連続相としてマトリックスを形成し、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が分散相を形成するのが望ましい。この場合、分散相となるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、耐衝撃性等、ポリフェニレンエーテルポリアミド系樹脂組成物の性質改良の目的で、エラストマー成分等の第三成分を含んでいてもよく、このようなエラストマー成分としては、ポリフェニレンエーテル樹脂との相溶性に優れたエラストマー、例えばポリスチレンーポリブタジエンブロック共重合体（SBS）、ポリスチレンー水素添加ポリブタジエンブロック共重合体（SEBS）、ポリスチレンーポリ（エチレンープロピレン）ブロック共重合体（SEP）等のスチレン系熱可塑性エラストマーが好適なものとして挙げられる。更に、連続相となる相間化合物を実質的に含まないポリアミド樹脂相は、耐衝撃性等、ポリフェニレンエーテルポリアミド系樹脂組成物の性質の改良の目的で、エラストマー成分等の成分を含んでいてもよく、こうしたエラストマー成分としては、ポリアミド樹脂との相溶性に優れたものが好ましく、例えば、酸無水物基、カルボキシ基、エポキシ基のいずれかを有する化合物で変性されたエチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体等の変性エチレンー α オレフィン共重合体、同様に変性されたポリスチレンーポリブタジエンブロック共重合体（SBS）、ポリスチレンー水素添加ポリブタジエンブロック共重合体（SEBS）、ポリスチレンーポリ（エチレンープロピレン）ブロック共重合体（SEP）等の変性スチレン系熱可塑性エラストマー、同様に変性されたアクリルゴム、コアーシェル型アクリルゴム等の変性アクリルゴム、MBSゴム、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー等が挙げられる。

【0025】ポリアミド樹脂としては、主鎖中にアミド結合（ $-\text{NHCO}-$ ）を含み加熱熔融できる重合体である。好適なポリアミド樹脂として、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン46）、ポリカプロラクタム（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリウンデカノラクタム（ナイロン11）、ポリドデカノラクタム（ナイロン12）、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、共重成分として二量体化脂肪酸を含む共重合ポリアミド、及びこれらのうち少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分を含むポリアミド共重合体並びにこれらの混合物などが挙げられる。この中でナイロン6、ナ

イロン66はそれ自身が靱性と剛性のバランスに優れているため特に好適である。かかるポリアミドの原料は、ジアミンとジカルボン酸、ラクタム類、又は重合可能なω-アミノ酸類、ジアミンとジカルボン酸からなる塩、及びこれら原料のオリゴマーである。こうしたポリアミド原料の具体例は、特願平5-245199号公報等に詳述されているとおりであるが、ジアミンとしてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、キシリレンジアミン類等が、ジカルボン酸としてはアジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、二量体化脂肪酸類等が、ラクタム類としてはカプロラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタム等が、重合可能なω-アミノ酸類としては6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が代表的なものとして挙げられる。これら各種のポリアミド樹脂又はポリアミド原料は数種組み合わせ用いても良い。なお、これらのポリアミド樹脂の分子量には特に制限はないが、通常1g/dl濃度の濃硫酸溶液の25℃における相対粘度 η_{rel} が0.9~6.0の範囲とし、靱性と成形性の点から好ましくは1.0~5.0の範囲である。

【0026】本発明のポリフェニレンエーテルポリアミド系樹脂組成物において、ポリアミド樹脂の含有量は通常20~90重量%とし、靱性の点から好ましくは35~90重量%、剛性、強度、及び耐熱性の点から更に好ましくは35~75重量%、最も好ましくは40~65重量%である。本発明のポリフェニレンエーテルポリアミド系樹脂組成物において相構造を安定化させる目的で、いわゆる相溶化剤を用いることは好ましい。ここで相構造の安定化とは、溶融状態で滞留させても分散粒径の粗大化が実質的に起こらないことを意味する。安定化された分散相の平均粒径は、通常5 μ m以下、靱性の点で好ましくは2 μ m以下、最も好ましくは1 μ m以下程度である。平均粒径は、例えば、熱可塑性樹脂組成物を液体窒素中で十分に冷却後脆性破壊した破断面をクロロホルム等のポリフェニレンエーテルの良溶媒で抽出し、金や白金等を蒸着して走査型電子顕微鏡観察をして得られる画像より求められる。相溶化剤としては、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂との公知の相溶化剤が適当であるが、中でも無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の炭素-炭素不飽和結合を有するカルボン酸化合物またはその酸無水物、あるいはリンゴ酸、クエン酸等が好ましく、これらは単独で用いても複数を併用しても良い。使用される相溶化剤の量は特に制限さ*

表-1

名称	鉱物名	種類	CEC ¹⁾	メーカー
クニピアF	モンモリロナイト	天然	120	クニミネ工業株

*れるものではないが、ポリフェニレンエーテル又はポリフェニレンエーテルとポリフェニレンエーテル以外の熱可塑性樹脂及び/又は熱可塑性エラストマーとの熱可塑性樹脂組成物に対して通常0.01~5重量%、好ましくは0.1~3重量%であり特に好ましくは0.5~2重量%である。

【0027】ポリフェニレンエーテルポリアミド系樹脂組成物においては、相間化合物を無機灰分量として0.01~8重量%、靱性保持と補強効果発現の点からは0.1~6重量%、好ましくは0.5~5重量%、最も好ましくは1~4重量%である。ポリフェニレンエーテルポリアミド系樹脂組成物は、その配合成分を溶融混合して製造されるが、その製造方法には特に制限はない。具体的には、二軸押出機、一軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ブラベンダー等の溶融混練機が使用できるが、混練効率の点で二軸押出機が最適である。

【0028】本発明のポリフェニレンエーテルポリアミド系樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて必要に応じ常用の各種添加成分、例えばガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、雲母等の無機粉体、各種可塑剤、安定剤、着色剤、難燃剤等を添加しても良い。

【0029】

【実施例】次に、本発明を、実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例の記載に限定されるものではない。評価項目と測定方法

・引張試験：ASTM D-638によった。降伏強度(YSと略記、単位kg/cm²)、弾性率(TMと略記、単位kg/cm²)、破断伸び(UEと略記、単位%)を測定した。測定は絶乾状態で行った。

・曲げ試験：ASTM D-790により曲げ弾性率(FMと略記、単位kg/cm²)を測定した。測定は絶乾状態で行った。

・表面外観観察：目視評価により射出成形品の表面の平滑性を比較した。

・耐熱性：ASTM D-648により18.5kg/cm²荷重での荷重たわみ温度(DTUL)を測定した。

【0030】【使用した層状珪酸塩】表2に使用した市販の層状珪酸塩の名称、鉱物名、種類、メチレンブルー吸着法により測定した陽イオン交換容量(CECと略記)、メーカーを記載した。

【0031】

【表1】

1)単位：ミリ当量/100g

【0032】〔層間化合物の調製〕層状珪酸塩又は官能化試剤を反応させた層状珪酸塩約100gを精秤後室温の水10リットルに攪拌分散して、均質な懸濁液を得た。ここに層状珪酸塩のCECの1.2倍当量のオニウムイオンの塩酸塩を添加して2時間攪拌した。精製した沈降性の固体を濾別し、次いで25リットルの脱塩水中で攪拌洗浄後再び濾別した。この洗浄と濾別の操作を少なくとも3回行い、洗液の硝酸銀試験で塩化物イオンが検出されなくなるのを確認した。得られた固体は3~7日の風乾後乳鉢で粉碎し、更に50℃の温風乾燥を3~10時間行い再度乳鉢で粉碎した。乾燥条件はゲストのオニウムイオンの種類により変動するが、最大粒径が100μm程度となることと、窒素気流下120℃で1時間保持した場合の熱重量減少で評価した残留水分量が2~3wt%となることを指標とした。オニウムイオンとしては、ジメチルジオクタデシルアンモニウム(表中Me₂(C₁₈)₂N⁺と略記)、トリブチルヘキサデシルホスホニウムイオン(表中Bu₃C₁₆P⁺と略記)、12-アミノドデカン酸アンモニウム(表中12ADA⁺と略記)の2種を用いた。

【0033】〔使用した熱可塑性樹脂〕ポリフェニレンエーテル(PPEと略記)・・・GEMポリマー(株)製PPE(0.6g/dl濃度のクロロホルム溶液の25℃での極限粘度[η]=0.47(dl/g)、但しハギンズ定数は0.30とした。)ナイロン6・・・ノバミッド1020J(三菱化成(株)製、1g/dl濃度の濃硫酸溶液の25℃での相対粘度η_{rel}=3.5)ナイロン66・・・ザイテルFE3421(デュボン(株)製、1g/dl濃度の濃硫酸溶液の25℃での相対粘度η_{rel}=3.0)芳香族非晶ナイロン(APAと略記)・・・ノバミッドX21(三菱化成(株)製、1g/dl濃度の濃硫酸溶液の25℃での相対粘度η_{rel}=2.0なるイソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミンからなるポリアミド樹脂)

【0034】〔実施例1~4〕ジメチルジオクタデシルアンモニウムイオンをインターカレーションした表-2に示す層間化合物を、東芝機械(株)製の二軸押出機TEM35Bによりバレル温度設定320℃、スクリュ回転数150rpmの条件でペントを使用しながらPPE(粉体)と熔融混練しチップ化しポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得た。得られたチップは120℃での真空乾燥(一昼夜)後、日本製鋼所株製の射出成形機J28SAにより、バレル温度310℃、金型表面実測温度95℃、射出/冷却=15/15秒、射出速度最大の条件で成形し引張試験片を得た。無機灰分量は、成形片約1.5gを精秤し、650℃の電気炉内で完全に有機

物を焼失せしめた残渣の重量分率で求めた。灰分量を表-2に記した。

【0035】〔実施例5〕実施例2において相間化合物として、トリブチルヘキサデシルホスホニウムイオンをインターカレーションした表-2に示す相間化合物を用いる以外は、実施例2と全く同様に行った。

【0036】〔比較例1〕実施例1において、層間化合物を加えないこと以外は実施例1と全く同様に行った。

【比較例2】実施例2において、層間化合物の代わりにクニピアFを用いる以外は実施例2と全く同様に行った。

【0037】〔比較例3〕実施例2において、層間化合物の代わりにジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリドを0.5重量%加える以外は実施例2と全く同様に行った。

【比較例4】実施例1において、層間化合物量を減らす以外は実施例1と全く同様に行った。

【比較例5】実施例4において、層間化合物量を増やす以外は実施例4と全く同様に行った。

【0038】〔実施例6〕東芝機械(株)製の二軸押出機TEM35Bを使用し、バレル温度320℃、スクリュ回転数150rpmの条件に設定し、乳鉢で粉碎した無水マレイン酸を1.6重量%混合したPPE(粉体)を第一フィード口より、ジメチルジオクタデシルアンモニウムイオンをインターカレーションしたクニピアFを理論無機灰分量が12重量%となるよう混合したPPE(粉体)を第二フィード口よりそれぞれ投入して熔融混練しチップ化した(以下、ここで得られたものを実施例6のPPE系樹脂組成物と称する)。各フィード口からの原料供給速度比は、第一/第二=62.5/37.5(重量%)とした。このチップの無機灰分量は4.55重量%であったので、ナイロン6チップと同重量ずつ混合し、上記TEM35B二軸押出機を使用してバレル温度290℃、スクリュ回転数200rpmの条件に設定し第一フィードより一括投入して熔融混練しチップ化した。こうして得られたPPE系樹脂組成物とナイロン6とを含むポリフェニレンエーテル-ポリアミド系樹脂組成物のチップを、120℃で真空乾燥(一昼夜)し、日本製鋼所株製の射出成形機J28SAにより、バレル温度280℃、金型表面実測温度93℃、射出/冷却=15/15秒、射出速度最大の条件で成形し、引張試験片、曲げ試験片をそれぞれ得た。無機灰分量は、成形片約1.5gを精秤し、650℃の電気炉内で完全に有機物を焼失せしめた残渣の重量分率で求めた。灰分量を表-3に記した。また、該ポリフェニレンエーテル-ポリアミド系樹脂組成物のチップを液体窒素温度で粉碎し、クロロホルムによるソックスレー抽出によりPPE相のみを抽出しこれを濃縮して得た残渣について、上記の電

気炉法による灰分量の定量を行い、この結果も表-3に記した。但し、純粋なPPEも該電気炉法で炭状の残渣を与えるので、単位重量のPPEの与える炭状残渣量を予め求め、これによる補正を加えて算出した。

【0039】【実施例7】実施例6のPPE系樹脂組成物チップとナイロン66チップとを同重量混合し、実施例6におけるのと同じ条件で熔融混練しチップ化しポリフェニレンエーテルポリアミド系樹脂組成物を得た。成形は、実施例6において射出成形機のパレル温度を290℃とした他は実施例6と同様に行った。

【実施例8】実施例7においてナイロン66の代わりにAPAを用いる以外は実施例7と同様の実験を行った。但し、熔融混練と射出成形のパレル温度設定は280℃とした。

【0040】【比較例6】実施例6のPPE系樹脂組成物を作成した条件で、第二フィードを使わずに第一フィードより粉碎した無水マレイン酸を1重量%混合したPPE（粉体）を投入、熔融混練しチップ化した（以下、ここで得られたものを比較例6のPPE樹脂組成物と称する）。このチップとナイロン6チップの同重量混合物に、実施例6で使用した相間化合物を理論無機灰分量が2.3重量%となるよう混合し、実施例6におけるPPEとナイロン6とを含む樹脂組成物の作成条件にて同様に熔融混練した。成形条件は実施例6におけるのと同様に行った。

【0041】【比較例7】比較例6においてナイロン6のかわりにナイロン66を使用する以外は比較例6と同様に行った。成形条件は実施例7と同様に行った。

【比較例8】比較例7においてナイロン66のかわりにAPAを使用する以外は比較例7と用いて同様に行った。但し、熔融混練と射出成形のパレル温度設定は280℃とした。

表-2

	層間化合物		灰分量 (wt%)	TM (kg/cm ²)	YS (kg/cm ²)	UE (%)	表面 外観
	層状 珪酸塩	オニウム イオン					
実施例1	クニピアF	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺	0.45	24500	748	69	光沢アリ
実施例2	クニピアF	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺	1.25	25800	751	72	光沢アリ
実施例3	ME100	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺	1.31	26100	763	80	光沢アリ
実施例4	ME100	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺	4.02	30300	761	8	光沢アリ
実施例5	クニピアF	Bu ₃ C ₁₆ P ⁺	1.22	25800	750	68	光沢アリ
比較例1	—	—	0.00	23400	744	46	光沢アリ
比較例2	クニピアF	—	1.20	23600	744	37	粒子アリ
比較例3	—a)	Me ₂ (C ₁₈) ₂ NCI	0.00	23400	744	50	光沢アリ
比較例4	クニピアF	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺	0.08	23400	744	47	光沢アリ
比較例5	ME100	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺	10.2	39200	b) —	1	光沢アリ

a)層間化合物のかわりにオニウムイオン原料の塩を添加。b)降伏せず。

*【0042】【比較例9】12ADA+をインターカレーションしたクニピアFを、ε-カプロラクタム/6-アミノカブロン酸=9/1（重量比）の混合物に対し混合した。次いで、反応器に仕込み窒素置換後100℃に昇温融解し攪拌を30分間行い層間化合物を分散させた。その後250℃に昇温し大気圧で2時間反応後、50 Torrまで減圧して重合を完了した。減圧時間は延べ2時間であった。生成した組成物は剪断速度の低い状態では非常に熔融粘度が高く、反応器からの通常の抜き出し作業が困難であった。こうして得た組成物の粉碎物を熱水抽出し水溶性成分を除去後、真空乾燥（120℃、16時間）した。このものの無機灰分量は4.58重量%であり、m-クレゾール/クロロホルム=3/7（重量比）の混合溶媒を展開液とした40℃のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（カラム：東ソー（株）製PL-gel110μm MIXED）によれば、ナイロン6成分の数平均重合度は180であり1g/dl濃度の濃硫酸溶液の25℃での相対粘度 η_{rel} = 2.9に相当した。このナイロン6樹脂組成物と比較例6のPPE樹脂組成物を同重量混合し、比較例6と同様に熔融混練と成形を行った。

【0043】【比較例10】比較例6において、ジメチルジオクタデシルアンモニウムイオンをインターカレーションしたクニピアFを加えない以外は比較例6と同様に行った。実施例1~4及び比較例1~5の評価結果は表-2に、実施例6~8及び比較例6~10の評価結果は表-3に示した。また、実施例6、比較例6及び比較例10については、18.5kg/cm²荷重のDTUL（℃）を測定し表-4に示した。

【0044】

【表2】

【0045】

【表3】

17
表-3

18

	ポリマー 種類	層状 珪酸塩	層間化合物		灰分量 (wt%)	UE (%)	FM (kg/cm ²)	表面 外観	PPE相中の 灰分量(wt%)
			オニウム イオン						
実施例6	PA6	クニ ⁺ 7F	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺		2.34	93	33100	光沢アリ	4.64
実施例7	PA66	クニ ⁺ 7F	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺		2.01	29	32400	光沢アリ	4.61
実施例8	APA	クニ ⁺ 7F	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺		2.31	76	31100	光沢アリ	4.62
比較例6	PA6	クニ ⁺ 7F	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺		2.43	4	34700	光沢アリ	0.00
比較例7	PA66	クニ ⁺ 7F	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺		2.11	7	33800	光沢アリ	0.00
比較例8	APA	クニ ⁺ 7F	Me ₂ (C ₁₈) ₂ N ⁺		2.34	9	33700	光沢アリ	0.00
比較例9	PA6	クニ ⁺ 7F	12ADA ⁺		2.31	2	34800	光沢アリ	0.00
比較例10	PA6	—	—		0.00	121	28400	光沢アリ	—

【0046】

* * 【表4】

表-4

18.5kg/cm ² 荷重 DTUL (°C)	
実施例 6	136
比較例 6	141
比較例10	63

【0047】表-2の実施例1~3、及び5と比較例1との比較より、本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、PPE樹脂に比べ強度、剛性が向上するのみならず靱性も向上することがわかる。また、表-3及び表-4より本発明のポリフェニレンエーテル-ポリアミド系樹脂組成物（実施例6~8）は、層状珪酸塩がポリアミド樹脂よりなる連続相に分散する比較例6~9に比べ、剛性、靱性及び耐熱性のバランスに優れることがわかる。

【0048】

【発明の効果】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂

組成物は、強度、剛性、靱性、成形品の表面外観に優れる。また、本発明のポリフェニレンエーテル-ポリアミド系樹脂組成物は、高強度、高剛性、高靱性であり、しかも表面外観に優れ、高耐熱性、低比重、優れた成形性と耐溶剤性、低吸水性を示す。本発明の樹脂組成物は、溶融混練機のような汎用的な設備で容易に製造可能であり、低比重、良好な表面外観、高強度、高剛性、高靱性等の特徴を生かして、様々な機械部品、自動車部品、電気電子部品、シート、フィルム、包材、ブレンド用マスターバッチ等に応用されるものである。